ÜBER
UNSYMMETRISCHE PHENYLHYDRAZINDERIVATE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

FRIEDRICH BATÍK

AUS CHOTUSITZ (BÖHMEN).

BASEL
GASSER & CIE, BUCHDRUCKEREI
1904

ÜBER
UNSYMMETRISCHE PHENYLHYDRAZINDERIVATE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

FRIEDRICH BATÍK

AUS CHOTUSITZ (BÖHMEN).

BASEL
GASSER & CIE, BUCHDRUCKEREI
1904

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/uberunsymmetrisc0000frie

SVÝM DRAHÝM RODIČŮM.

AUTOR.

Die vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium des Herrn Prof. *Dr. Nietzki* gemacht. Es sei an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer mein Dank für das Wohlwollen, welches er mir während meiner Arbeit schenkte, ausgesprochen.

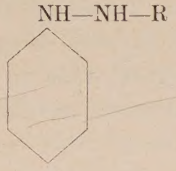
Vor allem spreche ich dem Herrn Prof. *Dr. H. Rupe* für die Unterstützung, die er mir bei der Ausführung meiner Arbeit gewidmet hat, sowie für die Ratschläge, durch welche er meine Untersuchung gefördert hat, meinen Dank aus.

Ferner danke ich herzlichst der Firma *„Farbwerke in Höchst* vorm. *Meister Lucius & Brünning“* für die liebenswürdige Gratis-Lieferung des Paraamidodiphenylamins zur vorliegenden Arbeit.

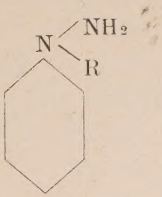
Einleitung.

Das Phenylhydrazin zeigt in seinem Verhalten gegen manche reaktionsfähige Komplexe, insbesondere gegen die Halogensäuren, die Eigentümlichkeit, dass es in manchen Fällen mit diesen unter Abspaltung von Halogenwasserstoff in der Imidgruppe NH, in anderen dagegen in der Gruppe NH_2 reagiert.

Es entstehen bei diesen Wechselwirkungen zweierlei Hydrazinderivate, die symetrischen von der Formel



und die unsymetrischen, denen die Formel

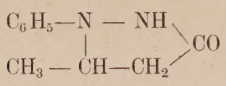


zukommt.

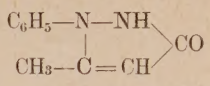
Lässt man nämlich das Phenylhydrazin auf die β Halogenbuttersäure einwirken, so bildet sich wie es in der Abhandlung von Lederer[1] gezeigt wird, ein hydriertes Phenylmethylpyrazolon, welches durch Oxydation in An-

[1] Ber. d. deutsch. chem. Ges. 25 R. 375.

tipyrin übergeht. In diesem Falle ist erwiesen, dass das Phenylhydrazin in der Imidogruppe in Reaktion tritt, dass sich ein asymmetrisches Phenylhydrazinderivat bildet

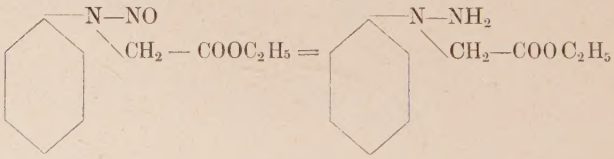


durch Oxydation



Das Verhalten gegen Halogenessigsäure wurde zuerst von Reissert und Kayser[1] studiert. Die beiden genannten Forscher liessen das Phenylhydrazin auf freie Chloressigsäure einwirken, doch ohne Erfolg. Als sie hingegen statt der freien Säure ihren Ester in Reaktion genommen hatten, bekamen sie ein Derivat, das sie zuerst als asymmetrischen Phenylhydrazidoessigsäureester betrachteten.

Zum asymmetrischen Phenylhydrazidoessigsäureester kam Haries[2] auf einem anderen Wege, durch welchen es ausser Zweifel gesetzt wurde, dass da ein unsymmetrischer Phenylhydrazidoessigsäureester entstanden sei. Durch Reduktion des Phenylnitrosoglycins bekommt man einen Phenylhydrazidoessigsäureester, der völlig abweichende Eigenschaften von dem, von Reissert und Kayser[3] dargestellten Körper zeigt.



Reissert nahm nach der Publikation dieser Darstellung die frühere Untersuchung wieder auf und hat

[1] Ber. d. deutsch. chem. Ges. 24, 519.
[2] Ber. d. deutsch. chem. Ges. 28, 1230.
[3] Ber. d. deutsch. chem. Ges. 28, 1223.

festgestellt, dass im früheren Falle ein symmetrisches Derivat vorlag

$$C_6H_5NHNHCH_2COOC_2H_5$$

welches durch Verunreinigung durch Phenylhydrazinglyoxalsäure nicht als ein solches zu erkennen war. Durch das Verhalten des Phenylhydrazidoessigesters, der von Reissert in der symmetrischen Form aufgefasst wurde, wurde M. Busch[1] dazu geführt, die Reaktion noch einmal zu studieren. Es ist ihm gelungen nachzuweisen, dass bei dieser Reaktion nicht nur ein symmetrisches, sondern auch ein asymmetrisches Derivat, beide in annähernd gleichen Mengen entstehen. Beide Körper lassen sich mittelst des oxalsauren Salzes von einander trennen. Reissert hat die Bildung des asymmetrischen Derivates bei dieser Reaktion wegen seiner grossen Ähnlichkeit mit dem symmetrischen Körper übersehen. Die Tatsache, dass, wenn man die freie Monochloressigsäure auf das Phenylhydrazin einwirken lässt, sich keine Derivate bilden, hingegen, wenn man ihre Ester nimmt, die symmetrischen und unsymmetrischen Körper in annähernd gleicher Menge entstehen, lässt den Gedanken zu, dass der Reaktionsverlauf wesentlich von den Gruppen abhängt, an welche die Halogenessigsäure gebunden wird.

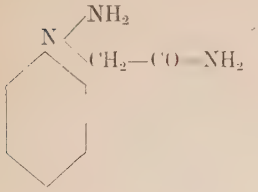
Der Reaktionsverlauf bei diesen verschiedenen Wechselwirkungen ist in den Untersuchungen von H. Rupe und G. Heberlein[1], von H. Rupe, A. Roesler und J. Vsetečka[1] studiert worden, an welche sich die vorliegende Arbeit anschliesst.

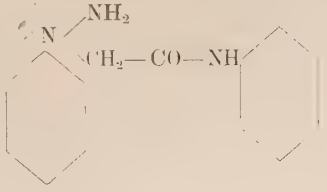
[1] Liebigs Annalen. 301, 55.

Theoretischer Teil.

In den Abhandlungen von H. Rupe und G. Heberlein, H. Rupe, Av. Roesler und J. Vsětečka wurde das Verhalten des Phenylhydrazins gegen Chloressigsäure, die an basische Reste gebunden ist, besonders an Amin und Anilin studiert.

Es wurde zuerst der Einwirkung des Phenylhydrazins das einfachste Amid der Essigsäure, das Monochloratetamid ausgesetzt und es stellte sich heraus, dass in der Tat hier das asymmetrische Phenylhydrazidoacetamid entsteht. Durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Monochloracetanilid wird ebenfalls nur das asymmetrische Phenylhydrazinderivat erhalten



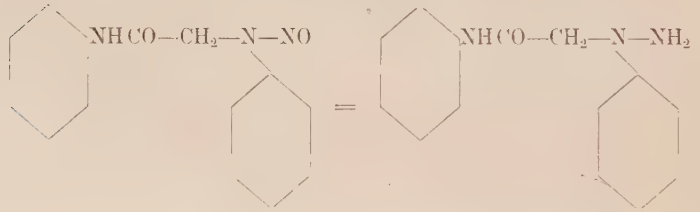


In diesen Fällen verhält sich das Phenylhydrazin ganz anders als gegen die freie Chloressigsäure oder gegen ihren Ester. Da es im Phenylhydrazin in erster Linie die freie NH_2-Gruppe ist, die ihm die stark basischen Eigenschaften verleiht, so liegt der Grund für die Verschiedenheit der Reaktion darin, dass die Halogenide der

sauren Gruppen mit der alkalischen Gruppe NH_2 reagieren, während die Halogenide der Säuren, die an basische Reste gebunden sind, in der Gruppe NH sich mit dem Phenylhydrazin verbinden.

Diese Ansicht wird noch dadurch bestätigt, dass die Halogenessigsäure in Form ihres Natriumsalzes unter Bildung des asymmetrischen Phenylhydrazidoessigesters mit dem Phenylhydrazin reagiert, während die freie Säure auf das Phenylhydrazin überhaupt nicht einwirkt. M. Busch.[1]

Die asymmetrische Natur dieser Verbindungen geht daraus hervor, dass sie mit Benzaldehyd glatt die Benzalverbindung liefern und dass dieselben, wie ich schon in der Einleitung bemerkte, sich aus den entsprechenden Nitrosaminen durch Reduktion erhalten lassen, wodurch ihre Konstitution bewiesen wird.

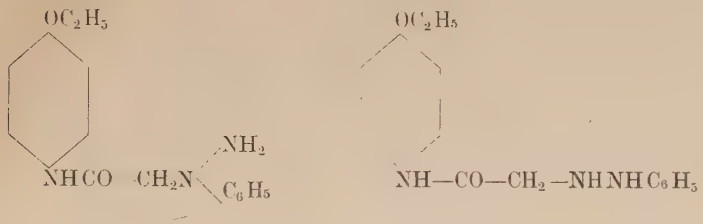


Es drängt sich zugleich durch diese Tatsachen die Frage auf, wie die Reaktion verlaufe, wenn man die Halogenessigsäuren, die an schwach basische Reste gebunden sind, mit dem Phenylhydrazin in Wechselwirkung bringt.

In der noch nicht publizierten Arbeit von H. Rupe und Hasler wurde diese Frage untersucht und zwar dienten als Ausgangsmaterial dazu das Monochloracetylparaamidophenelidin und die Monochloracetylmetaamido.

[1] Ber. d. deutch. chem. Ges. 36, 3877.

Die Resultate dieser Untersuchung waren, dass sich hier in beiden Fällen die Hydrazinderivate sowohl die symmetrischen wie auch die unsymmetrischen bildeten



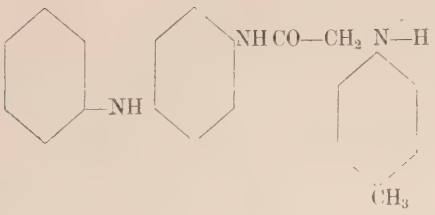
Die symmetrischen Verbindungen verhalten sich gegen Benzaldehyd indifferent und lassen sich durch Krystallisation von den asymmetrischen trennen.

Mir diente als Ausgangsmaterial das Monochloracetylparaamidodiphenylamin, also ein basisches Halogenid der Essigsäure und der Monochloracetylanthranilsäureester, ein schwach basisches Halogenid.

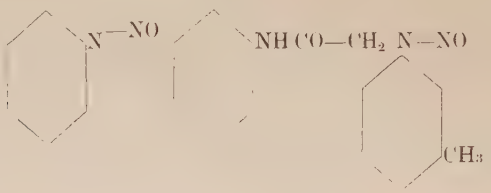
Von dem Monochloracetylparamidodiphenylamin liess sich zweierlei erwarten:

1. Dass auch durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf dasselbe nur asymmetrisches Phenylhydrazinderivat sich bilden werde.

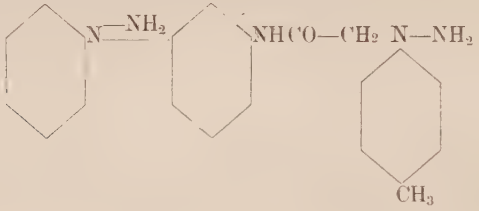
2. Dass durch Kondensation des Monochloracetylamidodiphenylamins mit Paratolnidin ein Körper von folgender Konstitution entstehe:



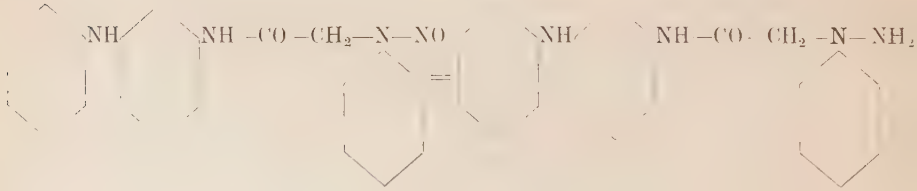
In diesem Kondensationsprodukt ist der Spielraum für den Eintritt einer Nitrosogruppe viel grösser und es können nicht nur eine, sondern 2 Nitrosogruppen in den Körper eintreten



Durch Reduktion eines derartigen Körpers könnte man zu den Dihydrazinen kommen



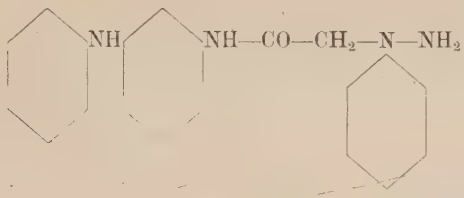
Jedoch alle Versuche, 2 Nitrosogruppen in das Kondensationsprodukt einzuführen, führten zu dem Resultate, dass nur eine einzige Nitrosogruppe in den Körper eintreten kann. Die Konstitution des Nitrosokörpers müsste sich aus dem Reduktionsprodukt folgendermassen ergeben.



Dieser Körper müsste mit Benzaldehyd die entsprechende Benzalverbindung liefern.

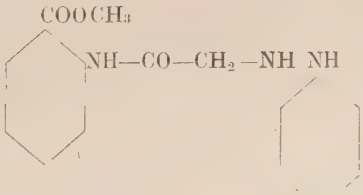
Aber auch die Reduktion des Mononitrosokörpers konnte auf keine Weise ausgeführt werden, da sich die NO-Gruppe sehr leicht abspaltet und das Reduktionsprodukt verschmiert, und deshalb habe ich die weitere Untersuchung der Nitrosoverbindung unterlassen.

Durch Kondensation des Monochloracetylamidodiphenylamins mit Phenylhydrazin erhielt ich einen Körper, der sich als ein unsymmetrisches Derivat erweist, dadurch dass er glatt die Benzalverbindung liefert.



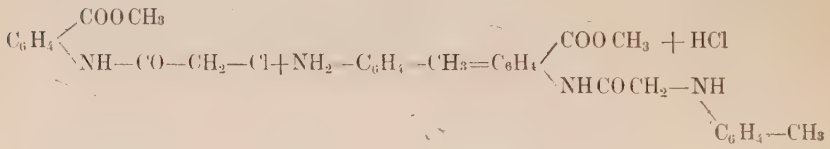
Es wird hiedurch wieder die Tatsache bestätigt, dass bei Einwirkung von Phenylhydrazin auf Chloressigsäure, die mit basischen Resten verbunden ist, die unsymmetrischen Derivate entstehen.

Bei der Kondensation von Monochloracetylanthanilsäureester mit Phenylhydrazin war zu erwarten, dass in diesem Falle ein symmetrisches Derivat entstehen werde von folgender Konstitution:

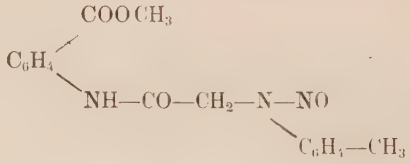


In der erwähnten Arbeit von Rupe und Hasler wurde nämlich die Untersuchung mit Monochloracetylamidobenzolsäureester ausgeführt und beide Derivate vorgefunden. In der Orthoamidobenzolsäure, wo die Karboxylgruppe viel näher zu der Amidogruppe steht, wird noch in höherem Masse die Basizität derselben durch das Karboxyl abgeschwächt, und deshalb könnte man erwarten, dass da die Bildung des symmetrischen Körpers viel eher eintritt.

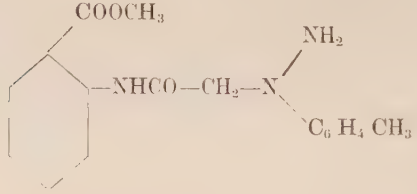
Zu dem unsymmetrischen Derivat kam ich wieder auf die Weise, dass ich den Monochloracetylamidobenzolsäureester mit p. Toluidin kondensierte, das Kondensationsprodukt nitrosierte und den Nitrosokörper reduzierte.



nitrosiert



reduziert



So hätte ich beide Derivate bekommen und auf Grund der Vergleichung ihrer Eigenschaften entscheiden können, ob die obigen Betrachtungen ihre Bestätigung finden, ob sich also ein symmetrischer Körper durch Phenylhydrazinanlagerung bildet. Jedoch die experimentelle Unter-

suchung ergab folgendes: Das Kondensationsprodukt des Monochloracetylanthranilsäureesters mit Toluidin liess sich sehr glatt nitrosieren und ebenso glatt reduzieren. Ich bekam das unsymmetrische Derivat sehr glatt.

Die Kondensation des Monochloracetylanthranilsäureesters mit Phenylhydrazin liess sich nicht durchführen.

Durch Behandlung von 1 Mol. gew. des genannten Körpers mit 2 Mol. gew. Hydrazin erhielt ich keine Resultate.

Der Grund warum die Reaktion in diesem Falle ausbleibt, ist in der nahen Stellung der Karboxylgruppe zu suchen.

An eine „Sterische Hinderung“ zu denken, scheint mir nicht zuzutreffen, aus folgenden Gründen:

1. Das reaktionsfähige Halogen ist von dem Benzolkerne schon so weit entfernt, dass eine Beeinflussung durch dasselbe nicht möglich ist.

Viktor Mayer hat gezeigt, dass wenn die reagierende Gruppe vom Benzolkerne und von orthoständigen, reaktionsfähigen, hindernden Gruppen weit entfernt wird, die sterische Hinderung aufhört.

2. Die zweite Orthostellung ist hier nicht besetzt uud deshalb ist hier ein Ausweichen nach dieser Richtung hin möglich. Ich glaube deshalb, dass das Ausbleiben der Reaktion darauf zurückzuführen ist, was Rupe und Metz[1], Rupe und Schlochoff[2] als chemische Hinderung bezeichnen, indem sie fanden, dass eine benachbarte, sehr negative Gruppe die Reaktionsfähigkeit eines Reaktionskomplexes sehr herabsetzen kann.

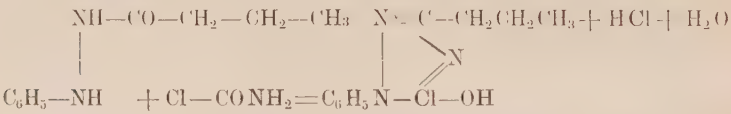
In der Arbeit von Rupe und Metz wurde untersucht, in welcher Weise die Oxytriazolsynthese durch eine in der Nähe des β-Acydylcarbonyls befindliche Doppelbindung

[1] Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 36, 1097.
[2] Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 36, 4377.

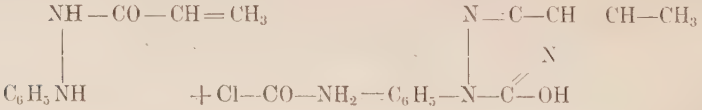
beeinflusst wird. Denn wie die Arbeiten in den letzten Jahren nachweisen, zeigt ein Komplex, der durch eine doppelte Bindung verknüpft wird, in hohem Masse einen negativen Charakter.

In den angeführten Untersuchungen zeigte sich, dass durch Anwesenheit einer solchen Doppelbildung die Bildung der Phenyloxytriazole sehr gehemmt wird, oder unter Umständen ausbleibt. Die Untersuchungen wurden von den beiden Forschern ausgeführt mit den Phenylhydraziden der Crotonsäure und der Zimmtsäure und zum Vergleich des Reaktionsverlaufs mit den, diesen entsprechenden gesättigten Säuren, der Buttersäure und der Hydrozimmtsäure.

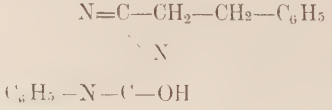
Durch Behandlung von norm. Butyrylphenylhydrazin mit Harnstoffchlorid, bildet sich das 1-Phenyl-3-Propyl-5-Oxytriazol sehr glatt.



Durch Behandlung von β-Crotonylphenylhydrazin mit Carbaminchlorid erhält man bei gleichen Bedingungen nur die Hälfte der Ausbeute. Hier macht sich die Doppelbildung schon geltend:



Beim gleichen Versuche mit β-Hydrocynnamylphenylhydrazin bildet sich in schlechter Ausbeute das 1-Phenyl-aetyltriazol



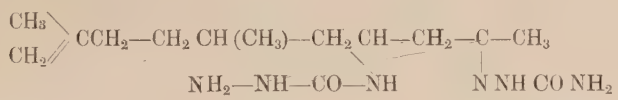
Die schlechte Ausbeute rührt von dem Einfluss des negativen Phenylrestes her.

Versucht man die gleiche Reaktion mit Cynnamylphenylhydrazin durchzuführen, so bekommt man kein Oxytriazol, was auf die doppelte Bindung, deren negativer Charakter durch den Phenylrest verstärkt wird, zurückzuführen ist.

Der Einfluss dieser doppelten Bindung macht sich bemerkbar auch in der Arbeit von Rupe und Schlochoff.

Bei der Behandlung von ungesättigten Ketonen mit Semicarbacid hat sich gezeigt, dass sich 2 Mol. Gew. von Semicarbazid an diese anlagern. Das 1 Mol. Gew. reagiert unter Wasseraustritt mit der Ketongruppe, das andere lagert sich an die Doppelbindung etwa folgendermassen:

Durch Behandlung von Citronellidenaceton mit zwei Mol. Gew. Semicarbazid bildet sich:



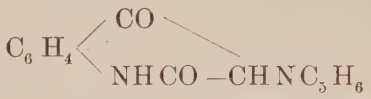
Hingegen zeigen die beiden genannten Forscher, dass die Anlagerung des Semicarbazids an die doppelte Bindung ausbleibt, wenn in der Nähe ein Phenylrest oder eine zweite Doppelbindung sich befindet; dass also die Addition nur bei $\alpha\ \beta$ ungesättigten Ketonen erfolgt.

Aus allen diesen Versuchen geht hervor, dass eine sehr negative Gruppe in der Nähe der Reaktionsgruppe die Reaktion nicht nur hemmt, sondern manchmal ganz verhindert.

In meinem Falle ist die negative, die Reaktionsfähigkeit hindernde Gruppe die Karbolyngruppe und des-

halb lässt sich das Ausbleiben der erwarteten Reaktion erklären.

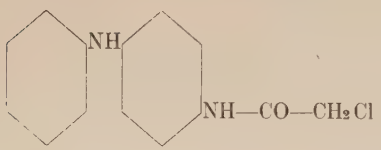
Zum Schlusse dieses Abschnittes sei bemerkt, dass ich beim Versuche Phenylhydrazin mit Monochloracetylanthranilsäureester zu kondensieren unter Einfluss von Pyridin, zu einem Körper kam, dem der Analysenzahlen und seinem Verhalten nach folgende Konstitution zukommt



und dessen Untersuchung am Schlusse dieser Arbeit eingehend beschrieben wird.

Experimenteller Teil.

Monochloracetylamidodiphenylamin.



Lässt man zu einer ätherischen Lösung von 2 Mol. Gew. Paraamidodiphenylamin 1 Mol. Gew. Monochloracetylchlorid in wenig Äther gelöst langsam unter guter Kühlung zutropfen, so fällt das Monochloracetylamidodiphenylamin mit salzsaurem Amidodiphenylamin sofort aus.

Nach einstündigem Stehen wird das Gemisch von Äther abgesaugt und um den eventuell in der Lösung gebliebenen Teil zu gewinnen, der Äther abdestilliert.

Um das salzsaure Paraamidodiphenylamin herauszuwaschen, wird das Gemisch mit 60° warmem Wasser behandelt, umgerührt und abgesaugt.

Die Reinigung des Körpers ist schwierig, da die letzten Spuren von salzsaurem Amidodiphenylamin schwer zu entfernen sind. Der ausgewaschene Rückstand wird in Alkohol gelöst, mit Wasser ausgefällt, abgesaugt, und dann so lange aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, bis er den Schmelzpunkt 138° zeigt. Die so gewonnenen Kristalle stellen silberglänzende Blättchen dar, die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich sind.

Die Stickstoffbestimmung ergab:

Berechnet: 10,7 % Gefunden: 10,5 %

0,1670 Substanz = 16 — cm^3 N bei 20^0 C, 734 mm = 10,5 %

Kondensation des Monochloracetylamidodiphenylamins mit Anilin und Paratolidin.

Da das Kondensationsprodukt mit Anilin sich wegen der schlechten Kristallisierbarkeit schwer reinigen lässt, wurde der Versuch mit Paratoluidin ausgeführt.

1 Mol. Gew. von Monochloracetylamidodiphenylamin wird in einem Rundkolben in Alkohol gelöst, 2 Mol. Gew. Paratolnidin werden zugesetzt und der Alkohol aus dem Kolben unter Anwendung eines Bunzenventils verjagt. Nach beendeter Reaktion wird der Rückstand mit Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt wird, gewaschen und aus verdünntem Alkohol oder Eisessig umkristallisiert.

Man kann denselben Körper auch bekommen indem man 2 Mol. Gew. Paratoluidin mit 1 Mol. Gew. Monochloracetylamidodiphenylamin in einem Oelbade bei 120^0 zusammenschmilzt. Es scheiden sich dabei Kristalle von salzsaurem Paratoluidin aus, die mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen werden.

Die erste Methode der Darstellung ist jedoch vorzuziehen da man von Anfang an ein viel reineres Produkt bekommt.

Der so dargestellte Körper kristallisiert in feinen, silberglänzenden Blättchen, die nur um 1^0 höher schmelzen als das Monochloracetylamidodiphenylamin. Auch in andern Eigenschaften, z. B. in der Löslichkeit stimmt der neue Körper mit diesem überein, so dass man ihn mit dem Ausgangsmaterial verwechseln könnte. Jedoch zeigt er nicht, mit einem Stück Kupferoxyd in der Flamme erhitzt,

die bekannte Chlorreaktion, und auch die Analyse stimmt mit der gewünschten Formel überein. Schmelzpunkt 139°. Der Körper ist in gebräuchlichen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich.

Die Stickstoffbestimmung ergiebt: 0,1564 Substanz: 17,6 cm^3 N bei 21° C 7,35 mm =

Berechnet:	Gefunden:
12,6 %	12,4 %

$C_6H_5NHC_6H_4NHCOCH_2NHC_6H_4CH_3$

Einwirkung von salpetriger Säure auf das Kondensationsprodukt.

Lässt man die salpetrige Säure auf den Kondensationskörper im Überschuss einwirken, so bildet sich immer ein und derselbe Mononitrosokörper, gleichgültig, ob man 2 Mol. Gew. oder 3 Mol. Gew. HNO_2 einwirken lässt. Ich versuchte nämlich, nicht nur eine Nitrosogruppe, sondern zwei einzuführen. Auch wenn der schon einmal nitrosierte Körper wieder in Eisessig gelöst und wieder mit Nitrit behandelt wird, fällt er unverändert unter teilweiser Zersetzung aus.

Bei der Darstellung der Nitrosoverbindung wird am besten folgendermassen verfahren:

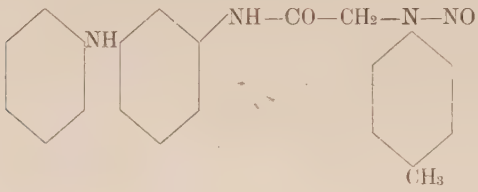
10 gr von dem Kondensationsprodukt werden unter schwachem Erwärmen in so viel Eisessig gelöst, dass der Körper beim starken Abkühlen nicht ausfällt. Die Lösung wird bis zum beginnenden Erstarren des Eisessigs abgekühlt. Nach dem Erkalten lässt man zu dieser Lösung 2 Mol. Gew. Natriumnitrit in wenig Wasser gelöst unter beständigem Rühren zutropfen, wobei der Körper sofort ausfällt. Man lässt das Reaktionsgemisch etwa eine Stunde stehen, fällt nachher den Nitrosokörper mit Eiswasser aus, saugt ab und wäscht den abgesaugten Rückstand mit Eiswasser nach.

Die Reinigung der Nitroverbindung ist recht schwierig Die Substanz wird 2—3mal in Eisessig gelöst, unter nicht zu starkem Erwärmen, und mit Wasser ausgefällt. Nachher wird in Alkohol gelöst unter Zusatz von Tierkohle, und mehrmals aus Alkohol umkristallisiert. Die Nitrosoverbindung kristallisiert in gelben Nadeln, die bei 166° bis 167° unter Zersetzung und Gasentwickelung schmelzen und in gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich sind. Auch die Liebermann'sche Nitrosoreaktion zeigt der Körper sehr stark. — Die Stickstoffbestimmung ergiebt:

Berechnet: Gefunden:

15,85 % 0,1298 gr Substanz = 18,2 cm^3 N

bei 16° 740 mm = 15,81 %.



Reduktion des Nitrosokörpers.

Die Reduktion wurde ausgeführt nach der Fischerschen Methode: 10 gr Nitrosokörper werden in Alkohol gelöst, die Lösung mit 30 gr 50 %iger Essigsäure versetzt. Aus einem andern Kolben wird in Alkohol suspendierter Zinkstaub zugefügt. Die ganze Operation wurde unter sorgfältiger Kühlung ausgeführt. Nach einstündigem Stehen wird der Zinkstaub von der Flüssigkeit abgesaugt und mit Alkohol nachgewaschen.

Die zur Lösung des Nitrosokörpers notwendige Alkoholmenge war im Verhältnis zu der Substanz zu gross und deshalb versuchte ich den grössten Teil des Alkohols im Vacuum abzudestillieren, wobei sich die Flüssigkeit jedoch stark färbte. Nach Zusatz von Wasser entstand eine

milchige Trübung, die sich nach längerem Stehen zu Schmieren absetzte, mit denen nichts zu machen war.

Um das Erwärmen zu vermeiden, bei welchem sich die Substanz zersetzt und doch keine grosse Menge von Alkohol anzuwenden, habe ich den Nitrosokörper zerrieben und in Alkohol, der wieder mit 50 %iger Essigsäure versetzt war, fein suspendiert. Zu dieser Suspension wurde Zinkstaub, in wenig Alkohol aufgeschlämmt, portionsweise unter sorgfältiger Kühlung zugegeben. Die Substanz löste sich allmählich auf, und nach 2stündigem Stehen wurde der Zinkstaub abfiltriert. Jedoch auch in diesem Falle schieden sich auf Zusatz von Wasser Schmieren aus, die sich auf keine Weise reinigen liessen. Es konnte sich doch etwas Hydrazin gebildet haben, das in den Schmieren eingeschlossen, sich nicht kristallisieren liess. Deshalb wurde die ganze Masse in Alkohol gelöst und mit etwas Benzaldehyd erwärmt, um das sich eventuell gebildete Hydrazin in der Form von einer Benzalverbindung zu isolieren. Aber auch dieser Versuch ergab keine Resultate. Bei Anwendung von stärkeren Reduktionsmitteln spaltet sich die Nitrosogruppe ab und die Substanz wird zersetzt.

Die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Monochloracetylamidodiphenylamin.

Dieser Versuch wird unter Luftabschluss ausgeführt: 1 Mol. Gew. Monochloracetylamidodiphenylamin wird in einem Rundkolben in Alkohol gelöst. 2 Mol. Gew. Phenylhydrazin werden zugesetzt und der Kolben wird mit einem Bunsenventil verschlossen. Der Alkohol wird im Wasserbade aus dem Kolben verjagt und die ganze Masse darauf noch eine halbe Stunde weiter erwärmt.

Der Rückstand, der aus salzsaurem Phenylhydrazin und dem gebildeten Körper besteht, wird zuerst mit warmem

Wasser dem etwas Salzsäure zugesetzt wird, gewaschen und später noch mit 2 %iger warmer Essigsäure behandelt. Der schmierige Rückstand wird in Alkohol gelöst, mit Tierkohle ausgekocht und auskristallisiert. Nach 2 bis 3maligem Umkristallisieren erhält man den Körper im Schmelzpunkt 179°, Bei weiterem Umkristallisieren ändert sich der Schmelzpunkt nicht; der Körper ist einheitlich.

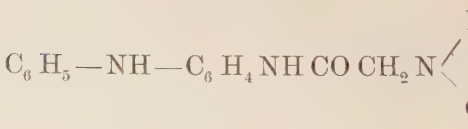
Die einzelnen Mutterlaugen der jedesmaligen Kristallisation wurden vereinigt eingeengt, und der ausgeschiedene Körper zeigte ebenfalls den Schmelzpunkt 179°.

Die asymmetrische Konstitution des dargestellten Körpers ergibt sich daraus, dass dieser mit Benzaldehyd glatt eine Benzalverbindung liefert. Ein symmetrisches Derivat müsste sich ebenfalls nachweisen lassen in den von der Benzalverbindung abfiltrierten Mutterlaugen, denn die simmetrischen Körper verhalten sich gegen Benzaldehyd indifferent. Aber auch in diesem Falle konnte kein solcher konstatiert werden.

Der Körper kristallisiert in gelblichen Nädelchen, die in Alkohol und anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich sind.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

Berechnet:	0,1720 Substanz =	Gefunden:
C 72,29 %	= 0,4545 CO_2	= 72,02 %
H 6,00 %	0,0909 H_2O	= 5,9 %
N 16,87 %	0,1564 Substanz = 24 cm^3 N bei 17° 730 mm	= 17,10 %



Darstellung der Benzalverbindung.

Wird 1 Mol. Gew. des Hydrazinderivates in Alkohol gelöst, 1 Mol. Gew. Benzaldehyd hinzugefügt, so scheidet sich nach kurzem Aufkochen die Benzalverbindung aus, und der ganze Kolbeninhalt erstarrt zu einem Krystallbrei. Nach dem Absaugen wird dieser aus einem Gemisch von Alkohol und Aceton umkrystallisiert. Im Alkohol allein ist die Benzalverbindung sehr schwer löslich. Sie bildet feine gelbliche Nädelchen, die den Schmelzpunkt 218° zeigen.

Die Stickstoffbestimmung ergibt:

Berechnet: 13,3 % Gefunden:

0,1646 Subst. bei 21° = 20 cm³ N = 734 mm. 13,35 %

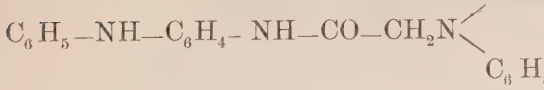
Einwirkung von Paraamidodimethylbenzaldehyd.

Nach kurzem Erwärmen von 1 Mol.-Gew. des Hydrazins mit der äquivalenten Menge von Paraamidodimethylbenzaldehyd scheidet sich diese Benzalverbindung aus. Diese ist in Alkohol leichter löslich als die vorige und krystallisiert in gelblichen Nadeln, die bei 196° schmelzen. In anderen Lösungsmitteln ist diese Verbindung schwer löslich.

Die Stickstoffbestimmung ergibt:

Berechnet: Gefunden:

15,08 % 0,1561 Substanz = 21,6 cm³ N
bei 21° 747 mm = 15,33 %.



II. Teil.

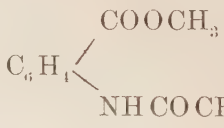
Darstellung des Monochloracetylanturanilsäureesters.

Einhorn hat diesen Körper dagestellt durch Kochen des Anthranilsäureesters mit einem kleinen Überschuss von Monochloracetylchlorid in der achtfachen Menge Benzols. Das Kochen wurde etwa 2 Stunden lang fortgesetzt bis das Entweichen von Salzsäure aufhörte. Das Benzol wurde abdestilliert und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert.

Ich fand folgende Darstellung bequemer:

1 Mol. Gew. von Anthranilsäureester werden Äther gelöst, 1 Mol. Gew. Pyridin zugesetzt und langsam und tropfenweise unter Kühlung ein Mol. Gew. Monochloracetylchlorid in ätherischer Lösung hinzugefügt. Der Körper, der sich sofort mit saulzsaurem Pyridin abscheidet, wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Durch Abdestillieren des Äthers kann man den in der Lösung gebliebenen Teil wieder gewinnen.

Man bekommt auf diese Weise den Körper sofort rein. Allerdings ist die Ausbeute nicht so gut, da etwas von Anthranilsäureester unangegriffen bleibt.



Kondensation des Monochloracetylanthranilsäureesters mit p. Tolnidin.

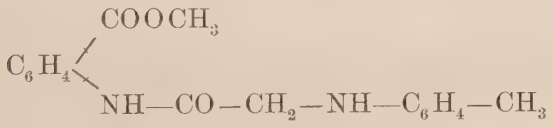
Die Kondensation wird folgendermassen ausgeführt: 1 Mol. Gew. Monochloracetylanthranilsäureester wird in einem Kolben mit 2 Mol. Gew. p. Tolnidin in einem Ölbade bei 140° geschmolzen. Die ganze Masse erstarrt dabei zu einem Brei von salzsaurem p. Tolnidin und dem gebildeten neuen Körper. Nach beendeter Reaktion wird die Masse mit warmem Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt wird ausgelaugt, in eine Schale gebracht und mit frischem salzsäurehaltigem Wasser zerrieben.

Der schmierige Rückstand, der manchmal ölförmig erscheint, wird in wenig Alkohol gelöst und unter Zusatz von Tierkohle ausgekocht. Nach dem Abfiltrieren und Erkalten erstarrt die Lösung zu einem Kristallbrei. Nach zweimaligem Umkristallisieren erhält man den Körper rein. Dieser kristallisiert in feinen Kriställchen, die bei 108° schmelzen. Der Körper löst sich in gewöhnlichen Lösungsmitteln ziemlich leicht, wobei er jedoch teilweise verschmiert.

Berechnet: Gefunden:

N 8,72 % 0,1594 Substanz = 12,8 cm^3 N

bei 21° 746 mm = 8,95 %



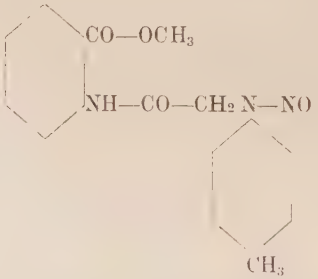
Einwirkung von salpetriger Säure auf das Kondensationsprodukt.

Durch Einwirkung von 1½ Mol. Gew. HNO_2 bildet sich aus diesem Kondensationskörper eine Nitrosoverbindung, die sich zu einem asymmetrischen Hydrazinderivat reduzieren lässt.

Der Versuch wird am besten folgendermassen ausgeführt: 10 gr Substanz werden in genügender Menge Eisessigs aufgelöst und bis zum beginnenden Erstarren des Eisessigs abgekühlt. Aus einem Tropftrichter lässt man langsam die berechnete Menge von Natriumnitrit unter Kühlung und fortwährendem Umrühren zutropfen, wobei der Körper sofort ausfällt. Nach beendeter Reaktion und kurzem Stehen wird die Nitrosoverbindung mit Eiswasser ausgefällt. Der abfiltrierte und mit Eiswasser ausgewaschene Rückstand wird in Alkohol gelöst und unter Zusatz von Tierkohle ausgekocht. Nach dem Erkalten scheiden sich schöne farblose Nadeln aus, die durch 2—3-maliges Umkristallisieren rein werden und den Schmelzpunkt von 147° zeigen. Der Körper gibt die bekannte Liebermann'sche Nitrosoreaktion. In gewöhnlichen Lösungsmitteln ist die Nitrosobildung sehr schwer löslich.

Die Stickstoffbestimmung ergiebt:

Berechnet:		Gefunden:
N 12,83 %	0,1234 Substanz 14,8 cm^3 N bei 732 mm 27°	= 12,73 %

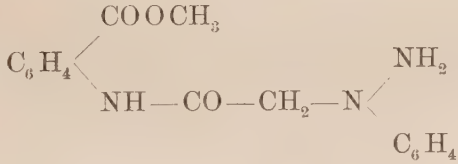


Die Reduktion der Nitrosoverbindung.

Die Reduktion des Nitrosokörpers wird in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Essigsäure nach der Fischerschen Methode ausgeführt. Da man aber zum Auflösen des Nitrosokörpers grosse Mengen von Akohol anwenden muss, wodurch man grosse Verluste am Reduktionsprodukt erleidet, wird der Versuch am besten folgendermassen ausgeführt:

10 gr der Nitrosoverbindung werden zerrieben und in 280 cm^3 Alkohol, der mit 50 cm^3 50 % Essigsäure versetzt wird, suspendiert. Zu dieser Suspension wird nun die notwendige Menge von Zinkstaub in kleinen Portionen unter kräftigem Schütteln zugegeben. Die Substanz löst sich auf und das Reaktionsgemisch erwärmt sich. Die zu starke Erwärmung muss vermieden werden und deshalb wird, wenn das Reaktionsgemisch zu heiss wird, mit kaltem Wasser gekühlt. Kochen darf man auf keinem Fall, da sonst das Reduktionsprodukt harzig ausfällt und dadurch von demselben viel verloren geht. Nach 2stündigem Schütteln wird der Zinkstaub abfiltriert und mit lauwarmem Alkohol nachgewaschen. Die abfiltrierte Flüssigkeit wird nach dem Erkalten mit Wasser versetzt. Der Hydrazinkörper fällt aus, zuerst in Form von einer milchigen Trübung, die sich nach längerem Stehen zu Flocken zusammenballt und leicht absaugen lässt. Das Umrühren der gefällten milchigen Trübung mit dem Glasstab ist nicht vorteilhaft, da die Substanz dabei zu leicht schmierige Klumpen bildet.

Der abgesaugte Körper lässt sich aus wenig Alkohol leicht umkristallisieren. Er bildet schöne farblose Nadeln, die bei 96° schmelzen. Die Analyse stimmt mit der gewünschten Formel überein. Auch in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist dieser Körper ziemlich leicht löslich.



Berechnet:	0,1652 Substanz =	Gefunden:
C 65,14 %	= 0,4006 CO_2	= 65,10 %
H 6,00 %	= 0,089 H_2O	= 5,93 %
N 13,41 %	0,1610 Subtanz = N 19,1 cm^3	
	bei 15° 136 mm	= 13,24 %.

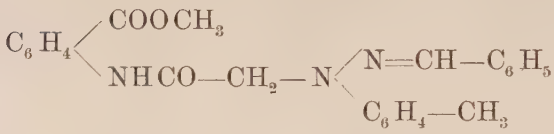
Einwirkung von Benzaldehyd.

In einem Kolben werden 2 gr des Hydrazins in Alkohol gelöst und eine aequimolekulare Menge des Benzaldehyds zugegeben. Nach halbstündigem Kochen scheidet sich die gebildete Benzalverbindung aus. Diese ist in Alkohol und in gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, und wird sie deshalb aus einem Gemisch von Alkohol und Aceton umkristallisiert.

Sie bildet feine gelbliche Nadeln die bei 180° schmelzen.

Die Stickstoffbestimmung ergiebt:

Berechnet		Gefunden
10,46 %	0,1852 Substanz = 17,9 cm^3 N	
	bei 19° 736 mm =	10,71 %



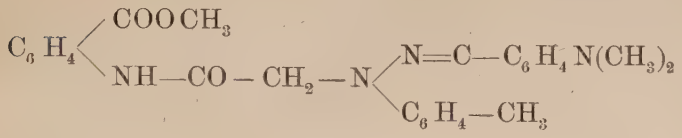
Einwirkung von Paraamidodimethylbenzaldehyd auf das Hydrazin.

Wenn man in einem Kölbchen die acquimolekularen Mengen von Hydrazin und Paraamidodimethylbenzaldehyd, die auf dem Wasserbade in Alkohol gelöst werden, etwa eine ½ Stunde kocht und dann erkalten lässt, so scheiden sich nach dem Erkalten Flocken der Benzalverbindung aus. Diese werden aus einem Gemisch von Alkohol und Aceton umkristallisiert.

Der Körper kristallisiert in feinen Nadeln und schmilzt bei 169°.

Die Stickstoffbestimmung ergiebt:

Berechnet	Gefunden
12,62 N %	0,1826 Substanz = 20,8 cm^3 N bei 18° 736 mm = N 12,73 %



Die Acetylierung des Hydrazin.

Versucht man den Körper auf die Weise darzustellen, dass man das Hydrazin in Essigsäureanhydrid kocht und dann mit Wasser fällt, so bekommt man nur Schmieren. Will man das Acetylderivat bekommen, so muss man das überschüssige Anhydrid entfernen.

Man verfährt bei diesem Versuch am besten folgendermassen: 5 gr des Hydrazins werden in ein wenig mehr als der berechneten Menge Essigsäureanhydrid gelöst und etwa eine Stunde im Rundkolben gekocht. Nach beendeter Reaktion wird der Kolbeninhalt in eine Porzellanschale gebracht und so lange unter erneutem Zusatz von Alkohol eingedampft, bis der Inhalt in der Schale Syrupkonsistenz erhält. Nach dem Erkalten und längerem Stehen erstarrt die ganze Substanz zu einer hornartigen Masse, die sich aus wenig Alkohol unter Zusatz von Tierkohle kristallisieren lässt.

Das Essigsäureanhydrid kann man auch entfernen, indem man das Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt und eine Zeitlang stehen lässt.

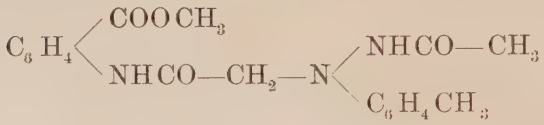
Das Anhydrid hydratisiert sich und die Substanz wird allmählich fest. Jedoch erfordert es eine Zeit von 2 Tagen bis man sie fest bekommt.

Das Acetylderivat kristallisiert aus wenig Alkohol in feinen Kristallen und zeigt den Schmelzpunkt von 124°.

In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist das Acetylderivat leicht löslich.

Die Analyse ergibt:

Berechnet:	Gefunden:
11,83 %	0,1804 Substanz = 19,1 cm^3 N
	bei 16° 736 mm = 11,95 %



Die Verseifung des Hydrazinesters zu Hydrazinsäure.

Die Vorversuche zur Verseifung des Hydrazinesters mit Säuren ergaben negative Resultate. Hingegen löste sich der Ester in alkoholischer Kalilauge nach kurzem Aufkochen glatt auf und durch Aussäuren mit Salzsäure fielen weisse Flocken aus, die in ihren Eigenschaften merkliche Abweichungen von dem Ausgangskörper zeigten und sich als eine Säure erwiesen.

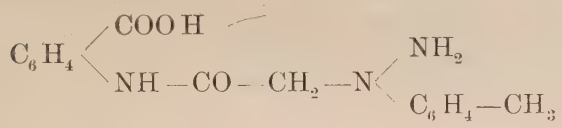
Bei der Verseifung wird am besten folgendermassen verfahren: 10 gr Substanz werden in ein Kölbchen gebracht und nachdem 15—20 cm^3 40 %iger Natronlauge zugegeben worden sind, erwärmt man unter Zusatz von so viel Alkohol, als zur vollständigen Lösung der Substanz nötig ist. Nach kurzem Kochen von etwa 7—10 Minuten wird mit Salzsäure angesäuert, wobei sich die Säure in weissen Flocken abscheidet. Man muss sich wohl hüten, dass man nicht zu lange kocht, sonst bekommt man beim Aussäuren statt der Säure nur Schmieren. Ebensowenig darf man beim Ausfällen der Säure einen grossen Überschuss an Salzsäure anwenden, da sonst die Säure sich wieder auflöst und nicht mehr zu gewinnen ist. Man

darf nur so lange Salzsäure zusetzen bis die Flüssigkeit schwrch sauer reagiert. Auch in verdünnten Lösungen zu arbeiten ist nachteilig, weshalb man zum Ausfällen der Säure nicht zu schwache Salzsäure benützen darf.

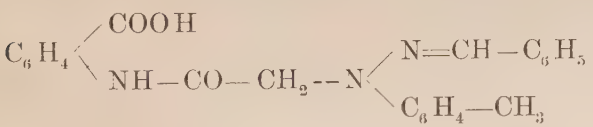
Die Säure löst sich in gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr leicht und kristallisiert aus diesen nicht aus. Das einzige Lösungsmittel, aus welchem die Säure sich auskristallisieren lässt, ist der Amylalkohol. Aus diesem umkristallisiert, bildet der Körper feine farblose Blättchen, die sich jedoch beim Absaugen etwas rötlich färben und bei 179—180° schmelzen.

Die Analyse ergibt:

Berechnet:	0,1594 Substanz =	Gefunden:
C 64,14 %	0,3762 CO_2 =	64,36 %
H 5,72 %	0,0817 H_2O =	5,7 %
N 14,04 %	0,1612 Substanz = 20,6 cm^3	
	N bei 15° 36 mm =	14,45 %



Einwirkung von Benzaldehyd auf die Hydrazinsäure.



1 Mol. Gew. der genannten Säure wird in Alkohol gelöst und zu dieser Lösung 1 Mol. Gew. Benzaldehyd zugefügt. Nach halbstündigem Kochen und darauffolgendem Erkaltenlassen dieser Lösung scheidet sich die Benzalverbindung aus, die sich aus Alkohol auskristallisieren lässt. Sie bildet feine farblose Nadeln, die bei 204°

schmelzen. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist die Benzalverbindung schwer löslich.

Die Analyse ergibt:

Berechnet:		Gefunden:
N = 10,85 %	0,1437 Substanz = 13,8 cm^3 N	
	bei 19° 744 mm = 10,93 %	

Kondensation des Monochloracetylanthranilsäureesters mit Phenylhydrazin.

Die Versuche die Kondensation durchzuführen, verliefen sämtlich resultatlos.

Durch Erhitzen von 1 Mol. Gew. des Monochloracetylanthranilsäureesters mit 2 Mol. Gew. Phenylhydrazins entstanden nur Schmieren.

Auch durch andere Kondensationsmittel wie Natriumacetat in alkoholischer Lösung liessen sich keine Resultate erzielen. Als ich aber Pyridin als Kondensationsmittel anwendete, erhielt ich einen Körper, dessen Untersuchung in folgendem Kapitel genau beschrieben wird.

Anhang.

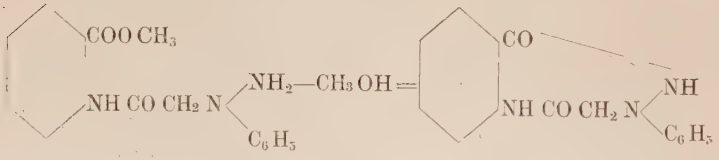
Die Untersuchung des bei der Kondensation von Phenylhydrazin mit Monochloranthranilsäureester unter dem Einfluss von Pyridin entstandenen Körpers habe ich mir zum Schluss meiner Arbeit aufgespart und es sei hier dieselbe beschrieben:

Zu diesem Körper kam ich auf folgende Weise: 1 Mol. Gew. des Monochloracetylanthranilsäureesters, 1 Mol. Gew. Phenylhydrazin und ein Mol. Gew. Pyridin wurden im Oelbad am Rückflusskühler erhitzt bis auf 180°. Dabei reagierte das Gemisch heftig und nach etwa 2stündigem Erwärmen wurde die Reaktion unterbrochen. Nach dem Erkalten wurde die schmierige, halbflüssige Masse mit verdünnter Salzsäure behandelt, um das Pyridin und das Phenylhydrazin zu entfernen. Die Masse wurde allmählich fest, und zur vollständigen Entfernung des Pyridin und des Phenylhydrazins wurde sie mit verdünnter Salzsäure in einer Schale zerrieben. Nachdem die Salzsäure abgegossen und der Rückstand mit Wasser gut nachgewaschen war, löste ich diesen in Alkohol. Er löste sich recht schwer, und nach dem Erkalten der Lösung schieden sich Nadeln aus, die auf einem Tonteller abgepresst, getrocknet und auf den Schmelzpunkt untersucht, bei 250° noch nicht schmolzen. Zu meiner grossen Überraschung bemerkte ich, dass die Substanz eine sehr deutliche Chlorreaktion zeige und sofort erkannte ich, dass hier nichts anderes als ein salzsaures Salz vorliegen könne. Deshalb wurde die Masse mit Soda behandelt, die Substanz färbte sich dabei

gelb. Nach dem Absaugen und Auswaschen des gelben Körpers löste ich ihn in wenig Alkohol, worin er leicht löslich ist. Nach längerem Stehen erstarrte die Lösung zu einem Brei von feinen, gelben, seidenglänzenden Nädelchen, die ebenfalls bei 250° noch nicht schmolzen.

Um zu entscheiden, ob ein asymmetrisches Hydrazinderivat vorliege, versuchte ich die Benzalverbindung darzustellen, jedoch vergebens. Nach diesem Vorversuche wandte ich mich zur Analyse, die die unten angegebenen Resultate ergab.

Da die Aanalysenzahlen mit der gewünschten Formel nicht übereinstimmten, drängte sich die Frage auf, ob das Phenylhydrazin nicht auf die Weise eingewirkt habe, dass es ursprünglich in der asymmetrischen Form reagierte, und ob nicht der gebildete Körper sekundär unter Alkoholabspaltung einen Ring bildete. Aber auch auf eine derartige Formel stimmten die Analysenzahlen nicht und ein Schluss eines derartigen Ringes ist ebenfalls unwahrscheinlich.



Um ein Bild von der Konstitution des Körpers zu bekommen, musste ich das Verhalten desselben gegen verschiedene Reagentien studieren, denn die Analysen ergaben keinen Aufschluss über dieselbe.

Zuerst musste die Frage entschieden werden, ob der Körper den Estercharakter beibehalten oder ob er den Alkohol abgespalten habe, und ferner, ob die Alkoholabspaltung so verlaufen sei, dass nur eine Verseifung vorliege, oder ob die Reaktion in eine Ringbildung überge-

gangen sei. Um diese Frage zu entscheiden, musste ich den Körper mit verseifenden Mitteln behandeln. Säuren konnte ich nicht benützen, weil sich zuerst mit denselben ein Salz bildet und weil dann durch Kochen Schmieren entstehen. Gegen Alkalien erwies sich der Körper sehr beständig.

2 gr der Substanz, in starkem Alkali gekocht, lösten sich glatt auf und nach dem Erkalten kriystallisierte diese teilweise unverändert wieder aus. Durch versetzen der alkalischen Lösung mit Salzsäure bekam ich das salzsaure Salz des ursprünglichen Körpers. Auch wenn das Alkali so stark genommen war, dass es beim Erhitzen mehr einer Schmelze als einer Lösung glich, änderte sich der Körper nicht. Es zersetzte sich indessen ein kleiner Teil desselben dabei; aber weitaus die grösste Menge fiel beim Versetzen mit Salzsäure als salzsaures Salz des ursprünglichen Körpers aus.

Durch dieses Verhalten gegen Alkalien war die Frage ob und wie sich der Alkohol abgespalten habe, vollständig entschieden, denn erstens, wäre der Körper ein Ester gewesen, hätte er sich durch diese Behandlung verseifen müssen und ich hätte dann eine Säure bekommen, die merkliche Abweichungen in ihrem Verhalten von dem Ausgangskörper zeigen müsste.

Zweitens: Wäre der Körper von vornherein eine Säure gewesen, so hätte sich einerseits durch Auflösen desselben in Alkali ein Natrium- oder Kaliumsalz erhalten lassen und anderseits hätte der ursprüngliche Körper kaum eine solche Reaktionsfähigkeit gegen Salzsäure zeigen dürfen, denn der saure Rest würde eine Basizität abgeschwächt haben. Da diese 2 Fälle nicht eintraten, muss sich hier ein ringförmiger Körper gebildet haben.

Die leichte Salzbildung hat in mir die Vermutung erweckt, dass hier das Phenylhydrazin überhaupt nicht reagiere, sondern lediglich, das Pyridin eingewirkt hatte.

Um diese Vermutung zu bestätigen, stellte ich folgende zwei Versuche an:

1) In einem Rundkolben erhitzte ich 1 Mol. Gew. von Monochloracetylanthranilsäureester mit 2 Mol. Gew. Phenylhydrazin auf 100° und suchte denselben Körper ohne Pyridin zu bekommen. Bei dieser Temperatur zersetzte sich das Reaktionsgemisch unter Abspaltung von Amoniak, und der Rückstand liess sich auf keine Weise reinigen.

2) In einem Kölbchen löste ich den Monochloracetylanthranilsäureester ganz einfach in Pyridin, setzte einen Rückflusskühler auf und erhitzte die Lösung im Ölbad, das auf 160° vorgeheizt war, bis auf 180°. Die Masse geriet bald in lebhaftes Sieden und es schieden sich feste Klumpen aus. Das Erhitzen wurde etwa 1 Stunde fortgesetzt. Nach dem Erkalten versetzte ich den Kolbeninhalt mit Wasser und Salzsäre bis zur schwachsauren Reaktion. Es schieden sich nach einiger Zeit Kriställchen aus, die identisch mit dem salzsauren Salze des untersuchten Körpers waren.

Damit war aber die Frage noch nicht endgiltig entschieden. Es konnte das Pyridin nur als chlorabspaltendes Mittel gedient haben, es könnten sich 2 Mol. von Monochloracetylanthranilsäureester zu einem ringartigen Gebilde verbinden, es brauchte also der untersuchte Körper kein Pyridinderivat sein.

Um diese Frage zu entscheiden, musste ich das Pyridin als solches aus dem Körper selbst gewinnen und nachweisen. Durch Abspaltung mit Alkalien war nichts zu erreichen, da der Körper gegen diese beständig ist.

Ich versuchte deshalb das Pyridin als solches abzuspalten durch erhitzen mit Zinkstaub.

Eine kleine Probe der Substanz in ein Reagensglas gebracht, dazu etwas Zinkstaub gesetzt und erhitzt, das ergab einen sehr deutlichen Geruch nach Pyridin.

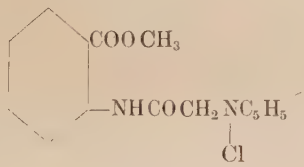
Jetzt war die Frage entschieden, es konnte kein Zweifel sein, dass da ein Pyridinderivat vorliege.

Nun musste ich mir die Frage vorlegen, wie das Pyridin mit dem Monochloracetylanthranilsäureester reagierte.

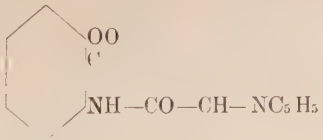
Die einzige reaktionsfähige Stelle ist hier der Stickstoff.

Es musste sich also Chlor abspalten und der Rest an das Pyridin anlagern.

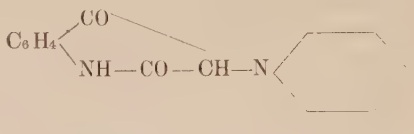
Meine erste Vermutung war die, dass sich der Chloracetylanthranilsäureester an das Pyridin angelagert hat unter Bildung folgenden Körpers



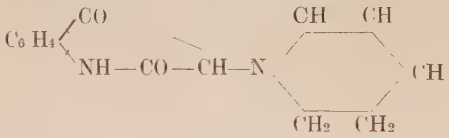
Diesem Körper hätte dann mein Chlorhydrat entsprochen. Bei der Behandlung mit Alkalien würde sich daraus Chlor gegen Hydroxyl umgetauscht und gleichzeitig der Ester verseift haben, worauf dann eine betainartige Verbindung entstanden wäre. Allein weder die von mir gefundenen Analysenresultate, noch die Eigenschaften des Körpers (Verhalten gegen Alkalien) liessen sich mit einer solchen in Einklang bringen.



Es spaltet sich aber, wie schon nachgewiesen wurde bei dieser Reaktion ein Alkohol ab; es muss also sich da ein Ring bilden. Das zu Abspaltung des Alkohols notwendige Wasserstoffatom kann nur von der einzigen reaktionsfähigen Gruppe CH_2 geholt werden. Es muss sich also folgender Ring bilden.



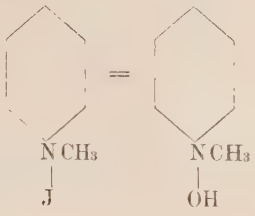
Damit aber der Stickstoff 3wertig bleibt, muss eine Doppelbindung zwischen ihm und dem benachbarten Kohlenstoffatom verschwinden und in eine einfache übergehen:



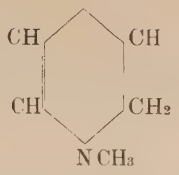
Mit dieser Formel stimmen auch sämtliche Analysenzahlen und das Verhalten des Körpers überein. Als Stütze für diese Auschauung sei angeführt das analoge Verhalten des Pyridins gegen Alkyljodide.

Bekanntlich verhält sich das Pyridin gegen Alkyljodide als eine tertiäre Base und lagert dieselben an.

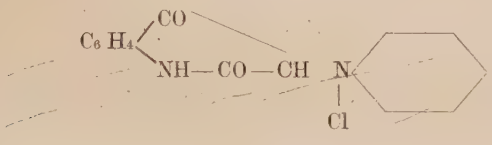
Werden die Pyridiljodide mit Kalilauge behandelt so wird das Jod gegen Hydroxyl ausgetauscht; aber diese Verbindungen zersetzen sich sofort.



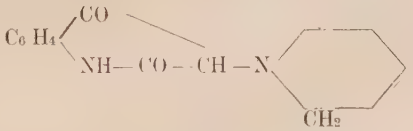
A. W. Hoffmann[1] hat gezeigt, dass wenn man das Methylpyridiljodid mit Alkali schwach erwärmt, so wird das Jod vorübergehend gegen Hydroxyl ausgetauscht, aber durch das Erwärmen spaltet sich die Hydroxylgruppe ab und es entsteht ein Dihydromethylpyridin, welches sich durch einen scharfen charakteristischen Geruch auszeichnet.



In meinem Falle ist anzunehmen, dass sich der Monochloracetylanthranilsäureester in der Weise anlagert, dass auch das Chlor am Stickstoff gebunden bleibt.



Durch die hohe Temperatur, denn die Reaktion wird bei 180° ausgeführt, spaltet sich das Chlor ab, und bildet mit dem überschüssigem Pyridin, salzsaures Pyridin und die doppelte Bindung des Pyridinringes wird gesprengt.



Mit Hilfe dieser Formel lässt sich das Verhalten des Körpers vollständig erklären. Nur eine Tatsache ist mir

[1] Ber. d. deutsch. chem. Ges. 14, 1497.

nicht gelungen zu erklären nämlich die merkwürdige Bildung des salzsauren Salzes.

Das salzsaure Salz sollte nach dieser Formel 12,63 % Chlor erhalten, aber die Analyse ergab nur 6,61 % etwa die Hälfte. Ich versuchte diese merkwürdige Erscheinung mit Hilfe von Molekulargewichtbestimmungen zu erklären, jedoch ohne irgend welchen Erfolg.

Die Molekulargewichtbestimmung wurde in dem Apparat von Beckmann und Walter (nach der Methode der Siedepunkterhöhung) ausgeführt. Indessen scheint der Körper ein so hohes Molekulargewicht zu haben, dass die Siedepunkterhöhung eine sehr geringe ist. Da nun bei diesen Apparaten, bei welchen mit strömendem Dampf gearbeitet wird, die Konzentration der Lösung beständig abnimmt, somit auch die Siedepunktserhöhung immer kleiner wird, wurde die Siedepunkterhöhung dadurch kompensiert.

Es lässt sich auch das salzsaure Salz zur Analyse schwer verwenden, da es selbst im Exikator getrocknet sich bräunt und lufttrocken viel Feuchtigkeit enthält.

Eine weitere Untersuchung des Körpers war wegen Mangel an Material nicht möglich, denn im besten Falle erhielt ich aus 50—60 gr Monochloracetylantranilsäureester nur ein paar Gramm Ausbeute.

Die freie Base ist in heissem Wasser und Alkohol leicht, in anderen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Sie bildet feine, gelbe, seidenglänzende Nädelchen.

Das salzsaure Salz.

Das Salz wird am besten erhalten indem man die Base in verdünntem Alkohol auflöst und ein wenig Salzsäure zusetzt. Die Lösung erstarrt sofort zu einem Kristallbrei von feinen Nadeln, die abgesaugt und getrocknet sich auch im Exikator gelb färben.

Die Analysenresultate.

Berechnet:	Gefunden:	
C % = 69,75	1. 0,1553 Sub. =	2. 0,1490 Sub. =
H = 5,38 %	0,3973 CO_2 = **69,73** % C.	0,3795 CO_2 = **69,46** % CO_2
N = 11,65 %	0,0711 H_2O = **5,11** % H	0,0672 H_2 = **4,90** % H_2O

Die Stickstoffbestimmung:

0,1544 Substanz = 16,3 cm^3 N bei 742 mm 23 C° = **11,40** %
0,1513 Substanz = 15,8 cm^3 N bei 726 mm 19° = **11,46** %.

Die Chlorbestimmung:

0,1870 Substanz = 0,0508 kg Cl = 6,61 % Cl
0,1820 Substanz = 0,0462 kg Cl = 6,30 % Cl.

Zusammenstellung der Resultate.

*1. Durch Einwirkung von Monochloracetylchlorid auf das Paraamidodiphenylamin erhielt ich ein Monochloracetylamidodiphenylamin von Schmelzpunkt 138°.

*2. Dieses mit Paratolnidin kondensiert ergab ein Kondensationsprodukt von Schmelzpunkt 139°.

*3. Durch Behandlung des Kondensationskörpers mit HNO_2 erhielt ich eine Mononitrosoverbindung von Schmelzpunkt 166—167°.

4. Der Nitrosokörper liess sich auf keine Weise reduzieren, denn es spaltet sich die Nitrosoverbindung bei der Reduktion ab.

*5. Durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Monochloracetylamidodiphenylamin erhielt ich nur das asymmetrische Hydrazinderivat von Schmelzpunkt 179°.

*6. Dieses Hydrazinderivat bildete durch Einwirkung von Benzaldehyd und Paraamidodimethylbenzaldehyd die entsprechenden Benzalverbindungen. Schmelzpunkt 218°, Schmelzpunkt 196°.

7. Die Bildung eines symmetrischen Hydrazinderivats konnte auf keine Weise nachgewiesen werden.

*8. Durch Kondensation von Monochloracetylanthranilsäureester mit Paratoluidin bekam ich einen Kondensationskörper von Schmelzpunkt 108°.

*9. Dieser Körper liess sich sehr glatt nitrosieren und ergab eine Nitrosoverbindung von Schmelzpunkt 147°.

*10. Die Nitrosoverbindung liess sich sehr glatt zu einem asymmetrischen Hydrazinkörper, der zugleich ein Ester ist, reduzieren. Der Schmelzpunkt dieses Körpers ist 96°.

*11. Dieser Körper liess sich acetylieren und ergab ein Acetylderivat von Schmelzpunkt 124°.

*12. Ebenfalls durch Behandlung des Hydrazins mit Benzaldehyd und Paraamidodimethylbenzaldehyd erhielt ich die entsprechenden Benzalverbindungen. Schm. 180°, Schm. 169°.

*13. Durch Verseifung mit Alkalien erhielt ich aus dem Hydrazinester eine Säure von Schmelpunkt 179—80°.

*14. Die Säure liefert mit Benzaldehyd eine Benzalverbindung Schmelzpunkt 204°.

*15. Durch Erhitzen von Monochloracetylanthranilsäureester mit Pyridin auf 180° erhielt ich einen ringförmigen Hydropyridinderivat, der über 250° nicht schmilzt.

*16. Dieser Körper giebt mit Salzsäure das abnormal zusammengesetzte salzsaure Salz.

---

*) Die mit einem Sternchen bezeichneten Körper sind neu.